

## <報文>高炉スラグからの硫黄の溶出防止に関する研究

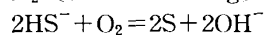
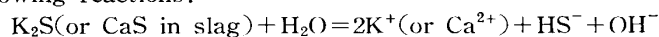
著者	戸沢 一光, 山際 雅幸
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	39
号	2
ページ	123-134
発行年	1984-02-29
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32847">http://hdl.handle.net/10097/32847</a>

# 高炉スラグからの硫黄の溶出防止に関する研究

戸 沢 一 光\* 山 際 雅 幸\*\*

Protection against Generation of Yellow-Colored Water from Ironmaking Slags Utilized in Road Construction. By Kazuteru TOZAWA and Masayuki YAMAGIWA.

Sometimes yellow-colored and corrosive water was generated from ironmaking slags when using in road construction. The yellow-colored water contains polysulfide ions which are generated by the following reactions:



For the protection of the generation of yellow-colored water from ironmaking slags, it is necessary to convert sulfide into insoluble form or to prevent the formation of elemental sulfur in the slags. All of iron works in Japan carry out the aging treatment in which ironmaking slags are weathered for one to three months to oxidize sulfide in slags. It has been seen from the state analysis of sulfur compounds that elemental sulfur also dissolved out as polysulfide ions during the aging treatment. Sulfides in the slags are converted into insoluble ferrous sulfide by an addition of iron-bearing materials when the basicity of slags(CaO/SiO<sub>2</sub> ratio) is lower than 1.1.

(Received November 10, 1983)

## 1. 緒 言

高炉スラグは年間約 2500 万 ton 発生し、その 20% は埋立などに使用されるが、残りの 80% は種々の用途に有効に利用されている。この有効利用の 60% は徐冷スラグであり、その内道路用路盤材が 40% を占める<sup>1)</sup>。高炉スラグ路盤材は使用に当り黄色水の発生が問題とされ、その原因の解明ならびに防止策についての研究結果も多数報告され、現在はエージング処理によって黄色水の問題は一応解決されている。

## 2. 徐冷高炉スラグ中の硫黄の形態

黄色水は高炉スラグから硫黄が溶出することにより発生する。このためには高炉スラグ中の硫黄の存在形態について知る必要がある。佐々木、榎本<sup>2)</sup>は顕微鏡、X線マイクロアナライザーによる観察を行った結果、硫黄は CaS, (Mn, Fe)S, K<sub>2</sub>S として存在し、固化スラグ中のパイプ状空孔の内壁に単体硫黄の粒子群が認められると報告し、鈴木ら<sup>3)</sup>は Na<sub>2</sub>S の存在もありうるといっている。著者らも数種の高炉スラグについて X線マイクロアナライザーによる観察を行った結果、CaS, MnS, K<sub>2</sub>S の存在を確認した。またエージング処理前的高炉スラグについて硫黄の形態分析を行った結果、単体硫黄の存在も確認した。これらのことにより徐冷高炉スラグ中の硫黄は CaS, (Mn, Fe)S, K<sub>2</sub>S, S<sup>0</sup> として存在するものと考えるのが妥当であろう。Na<sub>2</sub>S が揮発しやす

選鉱製錬研究所報告 第900号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\* 東北大学大学院工学研究科 (現住友金属鉱山株式会社)

1) 大井 浩: 日本金属学会会報, **22** (1983), 695.

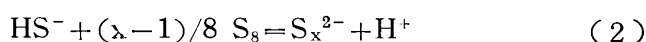
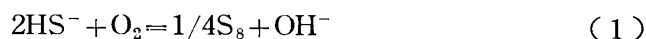
2) 佐々木 稔, 榎本恒夫: 鉄と鋼, **63** (1977), S 63.

3) 鈴木章平, 春名淳介, 新井勝利: 鉄と鋼, **64** (1978), S 335.

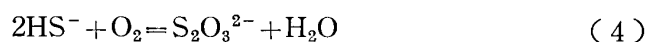
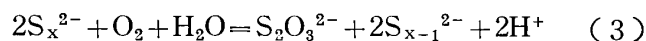
いため、X線マイクロアナライザーにより確認することは困難であったが、十分考えられる存在形態である。

### 3. 黄色水の発生反応

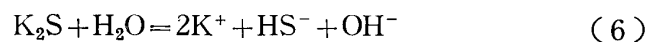
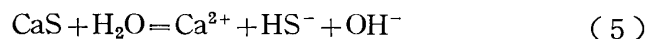
黄色水は高炉スラグ中の可溶性硫化物が溶出し、多硫化イオン  $S_x^{2-}$  を形成することによるものであり<sup>4)</sup>、この  $S_x^{2-}$  の生成条件を知る必要がある。Poulegue, Michard<sup>5)</sup> は実験的検証の下に Fig. 1 に示す還元性環境における S-H<sub>2</sub>O 系電位-pH 図を作製し、還元性では H<sub>2</sub>S(aq.) (pH<7), HS<sup>-</sup> (7<pH<13), S<sup>2-</sup> (pH>13) が安定な化学種であり、多硫化イオン  $S_x^{2-}$  は pH>9 で安定で、次の反応



により生成するといっている。なお  $S_2O_3^{2-}$  は

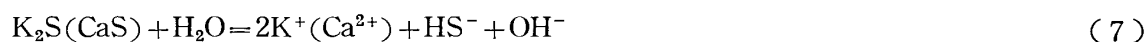


により生成するという。このことから  $S_x^{2-}$  の生成には HS<sup>-</sup> と単体硫黄 S<sup>0</sup> (式では S<sub>8</sub>) の存在が必要である。HS<sup>-</sup> は高炉スラグ中の硫化物 K<sub>2</sub>S, CaS が水に溶解することによって容易に生成する。



S<sup>0</sup> の生成は大竹<sup>4)</sup>、佐々木ら<sup>2)</sup>によると CaS が水分と反応して生成する H<sub>2</sub>S が水に溶解し、これが空気酸化を受けて二次的に起こると結論し、板谷ら<sup>6)</sup>もこの二次生成を推定している。また S<sup>0</sup> は水に溶解した H<sub>2</sub>S (HS<sup>-</sup> も含めて) の酸化の他に、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> の酸化でも起こりうる。

以上のことより黄色水の原因である多硫化イオン  $S_x^{2-}$  は次のような経路をとり生成することになる。



このことより  $S_x^{2-}$  の生成、すなわち黄色水の発生を防ぐには (i) 硫化物を溶出させないこと (ii) 単体硫黄を生成させないことに留意する必要がある。

現在黄色水の発生防止策として採用されているエージング処理はこれらの点を満足させるものと考えられるが、その処理過程の反応について十分解明されているとはいえない。このため (i)

4) 大竹康元：「鉄鋼業におけるスラグの発生とその利用について」第43回 西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，(1977)，1.

5) Boulegue, J.; Michard, G.: *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, edited by Jenne, E. A., ACS Symp. Series 93, (1979), 25, Am. Chem. Soc.

6) 板谷 宏，荒谷復夫，船越督己：鉄と鋼，63 (1977)，S 63.

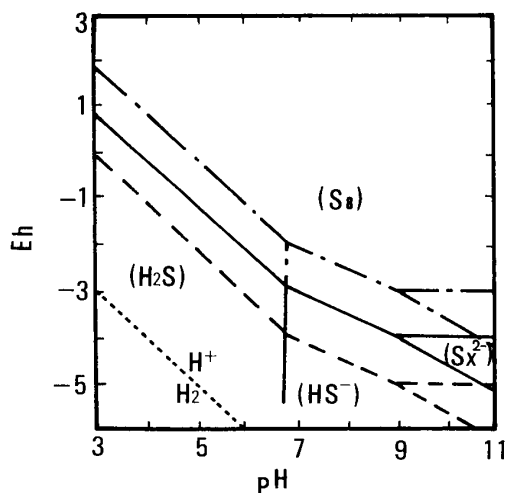


Fig. 1 Potential-pH diagram for the system H<sub>2</sub>S-S<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O(0.7M NaCl) after J. Boulegue and G. Michard<sup>5)</sup>.  
----- (S)<sub>T</sub> = 10<sup>-1</sup>M, — (S)<sub>T</sub> = 10<sup>-3</sup>M,  
- · - (S)<sub>T</sub> = 10<sup>-5</sup>M

エージング処理過程における硫黄の形態変化 (ii) 高炉スラグ中の硫化物 (主として  $K_2S$ ,  $CaS$ ) を難溶性硫化物である  $FeS$  として固定する可能性について実験による検討を加えることとした。

#### 4. 徐冷高炉スラグのエージング処理における硫黄の形態変化

エージング処理は徐冷高炉スラグ中の溶出しやすい硫化物を酸化させて出荷前に安定な硫黄化合物である硫酸塩に変えることを目的としており、現在、黄色水発生防止策としてもっとも安価で大量処理可能な方法として実施されている。しかしこの処理過程でおこる反応は明確でない。そのため硫黄の形態別定量分析によりエージング処理過程における全硫黄、硫化物態硫黄、単体硫黄の含有量の変化を明らかにし、エージング処理の役割を考えてみることにした。

##### 4.1 硫黄の形態別定量法

硫黄の形態別定量法は山口、小野<sup>7)</sup>によって報告され、非常に優れた方法である。試料粉碎と同時に単体硫黄を  $n$ -ヘキサンで抽出し、抽出液の紫外吸光度を測定して単体硫黄を定量する方法は卓越した手法である。本研究では山口ら<sup>7)</sup>とは全く異った方法を用いて単体硫黄を分析した。

##### (i) 全硫黄の分析

微粉試料を塩素酸カリウムと硝酸で酸化溶解し、塩酸を加えて数回乾涸し、可溶分を温水に溶解した後、珪酸を汙別する。得られた汙液から  $Fe$  を  $Fe(OH)_3$  として、 $Al$  をオキシソルファートとして沈殿分離する。ついで得られた汙液に塩化バリウム溶液を加え、 $BaSO_4$  として沈殿せしめ、重量法によって定量した。

##### (ii) 硫化物態硫黄

岡、菅野<sup>8)</sup>は硫化物中の硫黄を酸化力を持たない塩酸で分解すれば、 $H_2S(g)$  となることから、水素ガス気流中で硫化物を分解し、生成した  $H_2S(g)$  をアルカリ性吸収液 ( $1M$   $KOH$ ,  $6\%H_2O_2$ ,  $1mg/l$   $MoO_4^{2-}$ ) に導入し、 $SO_4^{2-}$  イオンに酸化し、過剰アルカリを  $HCl$  標準液で中和滴定し、 $H_2S(g)$  発生量より硫化物態硫黄を定量する方法を提案している。本研究ではこの方法を用いて硫化物態硫黄を定量することとし、微粉試料を水素ガス気流中で塩酸溶液に溶解し、発生した  $H_2S(g)$  を  $H_2O_2$  を含むアルカリ性吸収液に導入し、酸化した後、過剰のアルカリを定量し、吸収  $H_2S$  量を求め、硫化物態硫黄を定量した。

1 級試薬  $CaS$  の  $60$  から  $140mg$  についてこの方法により硫黄を定量すると、 $S$  含有量として  $37.3 \pm 0.3\%$  が得られ、この値は全硫黄分析法によって得られた  $S$  含有量  $37.5\%$  に近く、 $CaS$  の表面の一部が酸化していることも考えると、妥当な値といえる。このことから、この方法を硫化物態硫黄の分析法として用いることとした。なお特級試薬の単体硫黄  $50mg$  を用いて同様の操作を行ったが、 $H_2S$  の発生は検出されなかった。

##### (iii) 単体硫黄の分析

硫化鉄の湿式製錬において有価金属を浸出すると同時に硫黄を単体硫黄とする浸出法があり、脈石と硫黄からなる浸出残渣から単体硫黄のみを回収分離するために  $(NH_4)_2S$  溶液による抽出法がある。Kunda ら<sup>9)</sup>は



7) 山口直治, 小野昭紘: 製鉄研究, No. 301, (1980), 37.

8) 岡 好良, 菅野卓治: 日本鉄業会誌, 66 (1950), 80.

9) Kunda, W.; Rudyk, B.; Veltman, H.: *Recovery of Elemental Sulphur from Sulphur Bearing Materials*, Preprint of Can. Sulphur Symposium, (1974), Calgary, Canada.

により定量的に回収できると報告している。これに基づいてまず種々なる量の特級試薬の単体硫黄を無色の  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液にて抽出し、この抽出液の紫外外部吸光度を測定し、吸光度と単体硫黄量との関係から定量の可能性を検討した。

特級試薬の  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液 100m/ を三角フラスコにとり、磁製乳鉢で粉碎した単体硫黄の所要量を加えた後、窒素ガス気流中でマグネチックスターラーを用いて5時間攪拌して完全に単体硫黄を溶解せしめた。この抽出液を厚さ 1mm の石英セルに入れ、純水を参照液として紫外外部吸光度を測定した。吸光度測定には島津製マルチコンバーチブル分光光度計を使用した。抽出液の 400nm から 250nm までの紫外外部吸光度測定結果の例を Fig. 2 に示す。単体硫黄が  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液に溶解して生じた  $\text{S}_x^{2-}$  イオンの吸光度曲線は 365nm と 295nm 付近に水平部分を有する。

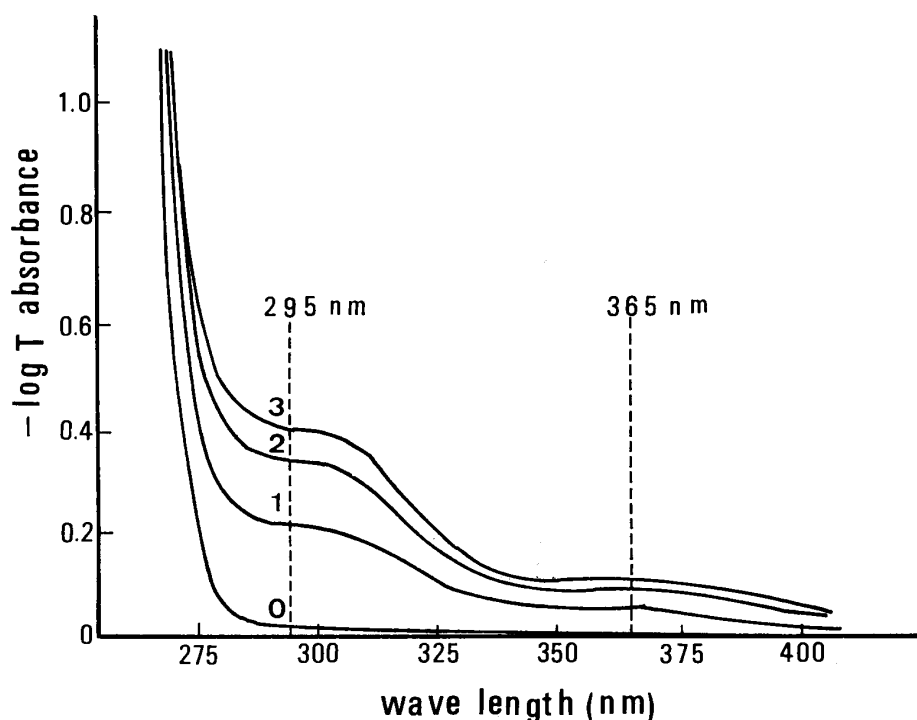


Fig. 2 Spectra of ammonium sulfide solution after extracting elemental sulfur with 200m/  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  solutions: 0...0mg S, 1...14.1mg S, 2...18.3mg S, 3...27.7mg S

Chen, Morris<sup>10)</sup> は他の硫黄の酸素酸陰イオンの吸収は 290nm では最小となると報告していることから、定量のためには 295nm の吸光度測定を行うこととした。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液に溶解した単体硫黄濃度と 295nm における吸光度の関係を求めると、Fig. 3 に示す直線関係が得られ、単体硫黄の定量が可能であることを示している。1 級試薬 CaS を単体硫黄の抽出と同様の条件で  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液により処理し、抽出液の紫外外部吸光度を測定した結果は純  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液と同じ吸光度曲線となったことから、硫化物態硫黄は抽出されないことを確認した。

以上の結果から全硫黄、硫化物態硫黄、単体硫黄の分析法が確立したので、エージング処理前後の高炉スラグについて硫黄の形態別分析を行うこととした。なお硫酸態硫黄量 ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  も含む) は全硫黄量から硫化物態硫黄量、単体硫黄量を差引いた値とした。

#### 4.2 エージング処理前後の徐冷高炉スラグ中の硫黄の形態

徐冷高炉スラグのエージング処理前、処理途中、処理後の試料を A, B, C, D の 4 製鉄所よ

10) Chen, K. Y.; Morris, J. C.: Environmental Sci. Tech., 6 (1972), 529.

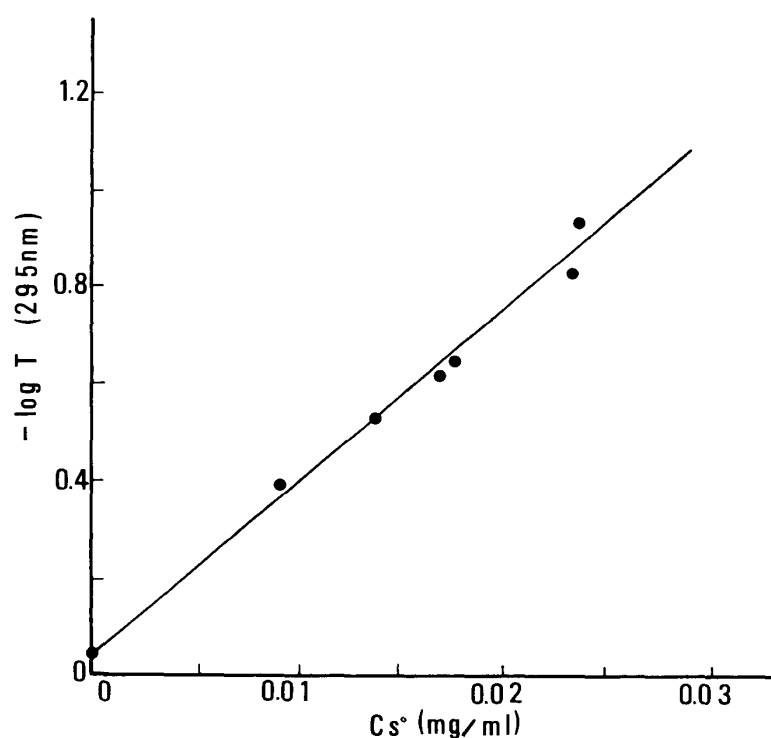


Fig. 3 Relationship between absorbance at 295nm and amount of elemental sulfur extracted with ammonium sulfide solutions

り提供を受け、硫黄の形態分析を行い、エージング処理過程における全硫黄 (T-S)、硫化物態硫黄 (S-S)、単体硫黄 ( $S^0$ )、硫酸態硫黄 ( $S-SO_4$ ) の含有量の変化を求めることとした。徐冷高炉スラグの分析値は Table 1 に示す。また実験結果は Fig. 4 に示す。

全硫黄 (T-S) は各製鉄所ともエージング処理前後で大きく変動しない。ただし D 製鉄所の場合、スラグ堆積層の外部より採取した高炉スラグの全硫黄が減少している。この理由は不明である。

硫化物態硫黄 (S-S) はエージング過程で減少する傾向にあるが、その減少量は小さい。

元素状硫黄 ( $S^0$ ) はエージング処理を通じて著しく減少し、C、D 製鉄所では完全に消失している。

Table 1 Chemical analysis of ironmaking slags for aging treatment

Iron works	Slag	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	T-Fe (%)	T-S (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	CaO/SiO <sub>2</sub>
A	before aging	33.92	41.52	14.13	6.53	0.23	0.68	0.35	0.41	1.22
	middle of aging	32.66	39.80	13.32	6.31	0.36	0.68	0.30	0.34	1.22
	after aging	33.58	41.07	13.98	6.31	0.54	0.73	0.20	0.39	1.22
B	before aging	33.9	41.6	13.7	6.9	0.20	0.91	0.40	0.32	1.23
	middle of aging	33.3	41.3	13.9	7.1	0.34	0.81	0.41	0.28	1.24
	after aging	34.1	41.0	13.3	6.7	0.24	1.03	0.43	0.33	1.20
C	before aging	34.11	40.98	14.46	6.39	—	1.05	0.48	0.39	1.20
D	before aging	34.2	41.3	—	—	—	1.19	—	—	1.21

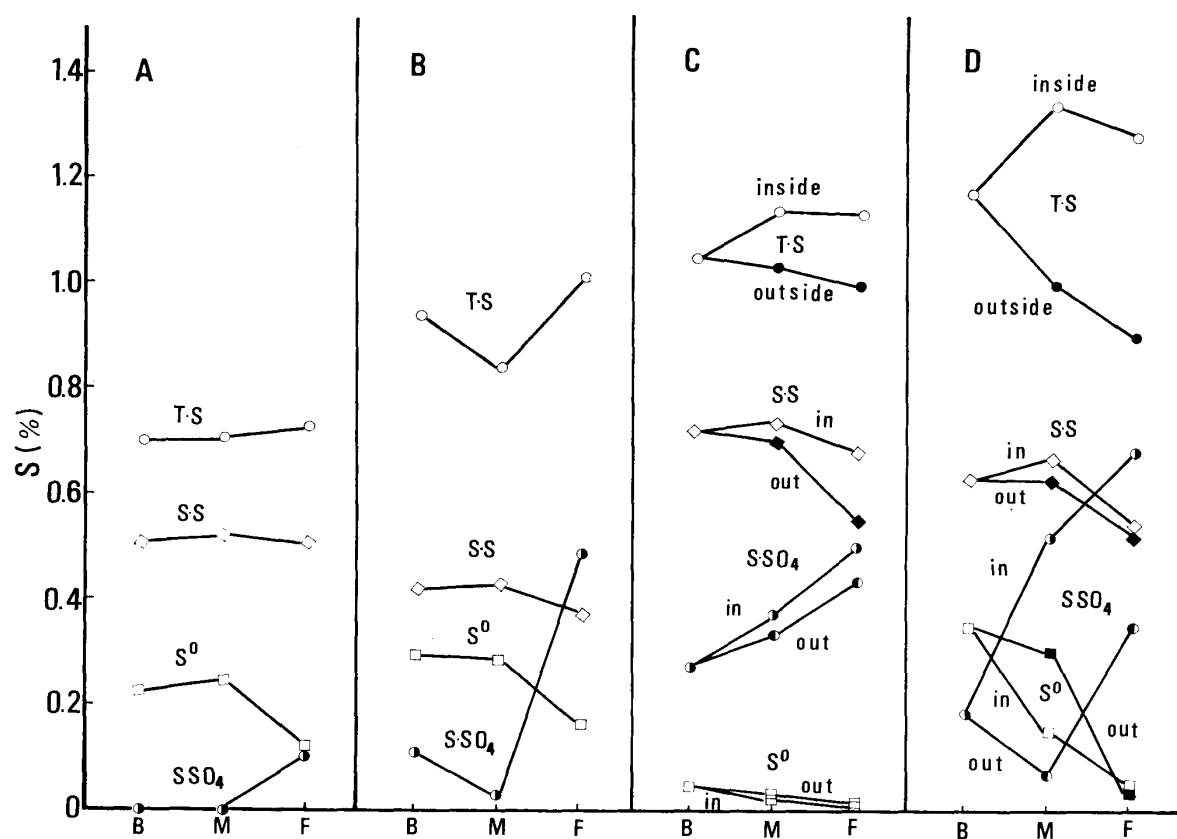


Fig. 4 Behavior of total sulfur, sulfide-sulfur, sulfate-sulfur and elemental sulfur in ironmaking slags during aging treatment

B: before aging treatment, M: middle of aging treatment, F: after aging treatment

硫酸態硫黄 (S-SO<sub>4</sub>) はエージングが進行するにつれて急激に上昇する。これは硫化物の酸化がエージングにより進行することを示している。

エージング処理のためスラグを堆積した山の内部では酸素ポテンシャルが低く還元性であり、しかも温度は表層より高いため、 $\text{HS}^- + (x-1)\text{S}^0 = \text{S}_x^{2-} + \text{H}^+$  の反応が進行しやすく、単体硫黄が溶出除去されやすいと考えられ、D製鉄所のスラグにはその傾向が見られる。

以上の結果のみからエージング処理の役割を結論することは無理であるが、高炉スラグ中の硫化物を酸化することを目的として空気中に長時間放置するエージングの効果は CaS の酸化のみではなく、単体硫黄が多硫化イオンとして流出除去されることも黄色水発生防止に役立っていると考えられる。

## 5. CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-K<sub>2</sub>O 系合成スラグの徐冷凝固時における硫化物の形態と塩基度の関係

徐冷高炉スラグ中の硫化物を溶出させないために難溶性硫化物である FeS として硫黄を固定する試みは著者ら<sup>11)</sup>、越田ら<sup>12)</sup>によって報告されている。von Ende ら<sup>13)</sup>は高炉スラグの浸出実験を行い、アルカリ成分 (Na+K) が溶出するにつれて硫黄も溶出し、この傾向は Fe 含有量と

11) 戸沢一光, 山際雅幸, 西村忠久, 梅津良昭: 選研集報, **36** (1980), 63.

12) 越田孝久, 小笠原武司, 岸高 義, 長谷部昌章, 伊藤武郎, 阿曾良雄: 鉄と鋼, **66** (1980), S659.

13) von Ende, V. H.; Grede, K.; Schmidt, B.: Arch. Eisenhüttenw., **37** (1966), 433.

関連があり、Fe 含有量が高いと  $K_2S$  が生成しやすいと報告している。したがって FeS として硫黄の固定を考える場合には  $K_2S$  の生成しない条件を明かにする必要がある。前報<sup>11)</sup>では Fe 源として  $2FeO \cdot SiO_2$  を主成分とする銅製錬スラグ (Fe34.5%,  $SiO_2$ 37.1%) を使用したときは、わずかに過剰添加することによって完全に FeS として固定することができ、 $K_2S$  の析出は見られなかった。これは銅製錬スラグからの  $SiO_2$  がスラグの塩基度を下げるためと考えられた。このことを確認するために人工スラグを合成し、実験を行った。

### 5.1 実験試料の調製

$CaO/SiO_2=0.9\sim1.22$  の  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  系合成母スラグを調製し、これに FeO,  $K_2O$ , S の各成分を考慮して FeO 源としては合成ファイアライト (FeO 70.3%,  $Fe_2O_3$  3.95%,  $SiO_2$  25.8%),  $K_2O$  源として特級試薬  $K_2CO_3$ , S 源として 1 級試薬 CaS を添加し、溶融することとした。

母スラグの塩基度  $CaO/SiO_2$  は 0.90, 1.00, 1.11, 1.22 の 4 種類とし、 $Al_2O_3$ , MgO の含有量は高炉スラグの平均組成から  $Al_2O_3$  15%, MgO 7% と固定した。母スラグ溶製のための原料としては CaO に特級試薬  $CaCO_3$  を  $900^\circ C$  で熱分解して得たもの、 $SiO_2$  に特級試薬沈降性無水  $SiO_2$ , MgO と  $Al_2O_3$  には特級試薬を用いた。これらの試薬を磁製乳鉢で十分混合し、黒鉛ルツボを用い、アルゴン気流中で  $1500^\circ C$  に 2 時間保持した後、鉄板上に溶融スラグをそそぎ、急冷した。急冷母スラグは粗砕した後、磁製乳鉢で微粉碎し、実験試料とした。

FeO,  $K_2O$ , S の成分範囲は次のように決めた。

- (i) 粗骨材規格ではスラグ中の FeO は 3.0% 以下とすることが規制されているので、これを基準とし、試料スラグ中の Fe 含有量を 1.2~2.5% とした。なお実験には純鉄ルツボを用いたため、鉄ルツボからのスラグへの溶出 Fe 量についても考慮した。
- (ii) 高炉スラグ中のアルカリ成分は一般に  $(K_2O+Na_2O)=0.5\sim1.0\%$  含まれていることから、試料スラグの  $K_2O$  含有量を 0.8% に設定した。
- (iii) 高炉スラグの S 含有量は 1.0% 弱であることから、Fe/S モル比が 0.5~2.5 となる実験条件で、S 含有量が 0.5~1.5% になるように CaS を調合した。

### 5.2 実験方法

$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  系母スラグに合成ファイアライト,  $K_2CO_3$ , CaS を所要量配合し、磁製乳鉢でよく混合した後、純鉄ルツボに装入した。この純鉄ルツボをアルミナ反応管に入れ、炭化珪素電気抵抗炉を用い、アルゴン気流中で溶融した。 $1450^\circ C$  で 2 時間 ( $1400^\circ C$  以上に 3 時間) 保持した後、 $600^\circ C$  まで  $100^\circ C/hr$  の冷却速度で徐冷し、以後空冷した。得られた試料は二つに分割し、一つは灯油を用いて研磨し、中心部を X 線マイクロアナライザー観察し、主として面分析によって S と Ca, Fe, K の関係を調べた。試料の残り半分は分析試料とし、CaO,  $SiO_2$ , Fe, S, K について定量した。CaO はシュウ酸カルシウムとして分離した後、 $KMnO_4$  標準溶液にて滴定する方法、 $SiO_2$  は塩酸と硝酸で分解した後の残渣を精秤する重量法、S は  $BaSO_4$  重量法、K はイオン電極法により定量した。

### 5.3 実験結果

Fe/S モル比が約 0.6 の場合の X 線マイクロアナライザーによる観察結果の一例を Photo. 1 に示す。塩基度の大小にかかわらず、試料中の S は CaS および FeS- $K_2S$  混在相として存在する。Fe/S モル比約 0.8 の場合についての例を Photo. 2 に示す。塩基度 1.0 では S は CaS であるが、塩基度が 1.1, 1.2 と上昇すると、FeS- $K_2S$  混在相があらわれる。Fe/S モル比約 1.0 の場合の例を Photo. 3 に示す。塩基度 1.0 のとき、S は FeS として存在し、FeS の周辺に K が濃縮しているのが観察される。塩基度が高くなると、FeS- $K_2S$  混在相があらわれる。Fe/S モル比 1.2 のときは Photo. 4 のように塩基度 1.0 では S は FeS であるが、塩基度 1.1 において FeS の周辺部



へのKの濃縮が見られ、塩基度 1.2 では  $\text{FeS-K}_2\text{S}$  混在相があらわれる。Fe/S モル比が約 1.5 の場合を Photo.5, 約 1.8 の場合を Photo.3 に示す。Fe/S モル比が上昇するにつれて高塩基度ま

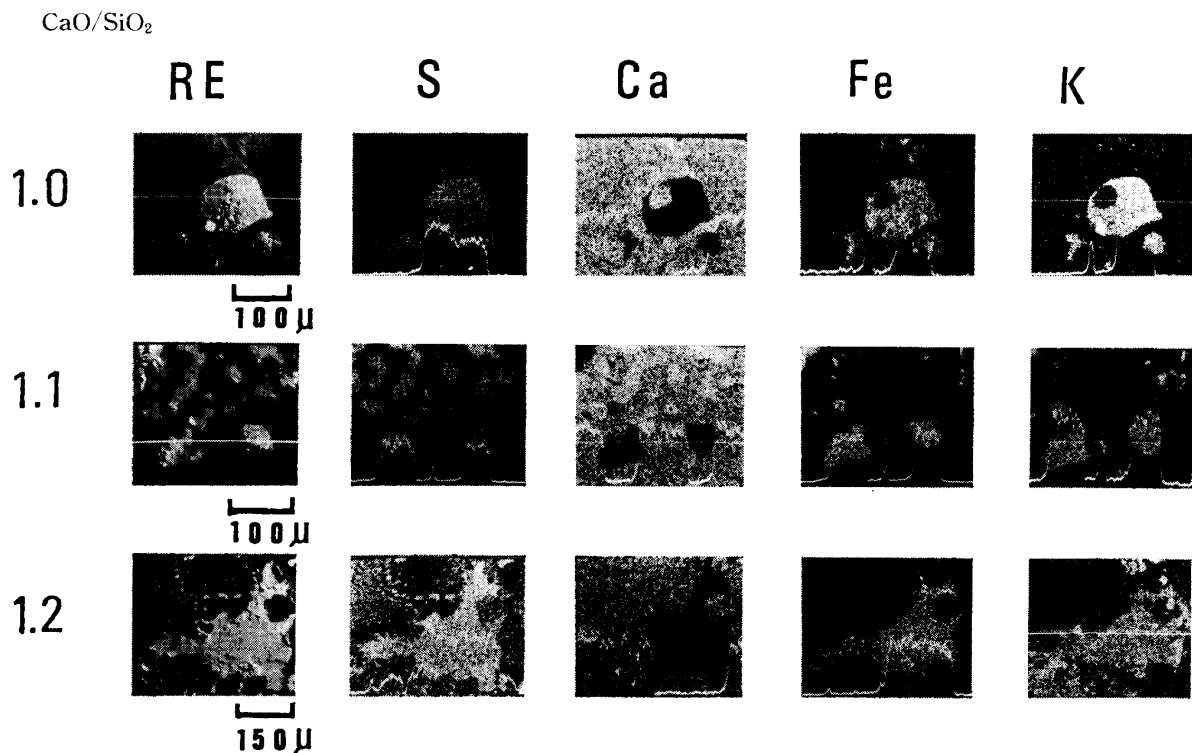


Photo.1 Characteristic X-ray images of synthetic slags at 0.6 of Fe/S molar ratio.

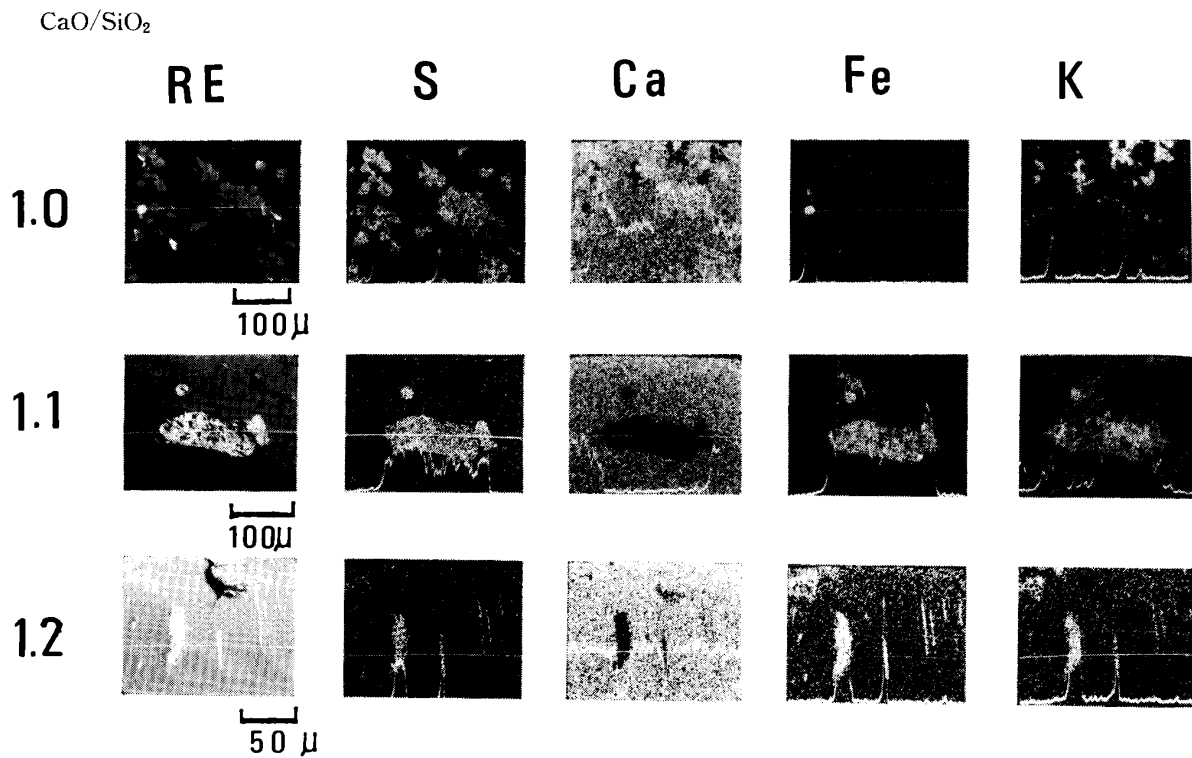


Photo.2 Characteristic X-ray images of synthetic slags at 0.8 of Fe/S molar ratio.

で  $\text{FeS-K}_2\text{S}$  混在相はあらわれなくなり,  $\text{Fe/S}$  モル比約1.8のときは塩基度1.3ではじめて  $\text{FeS-K}_2\text{S}$  混在相があらわれる.  $\text{Fe/S}$  モル比を2.6と過剰に  $\text{Fe}$  を加えると, 塩基度に関係なく,  $\text{S}$

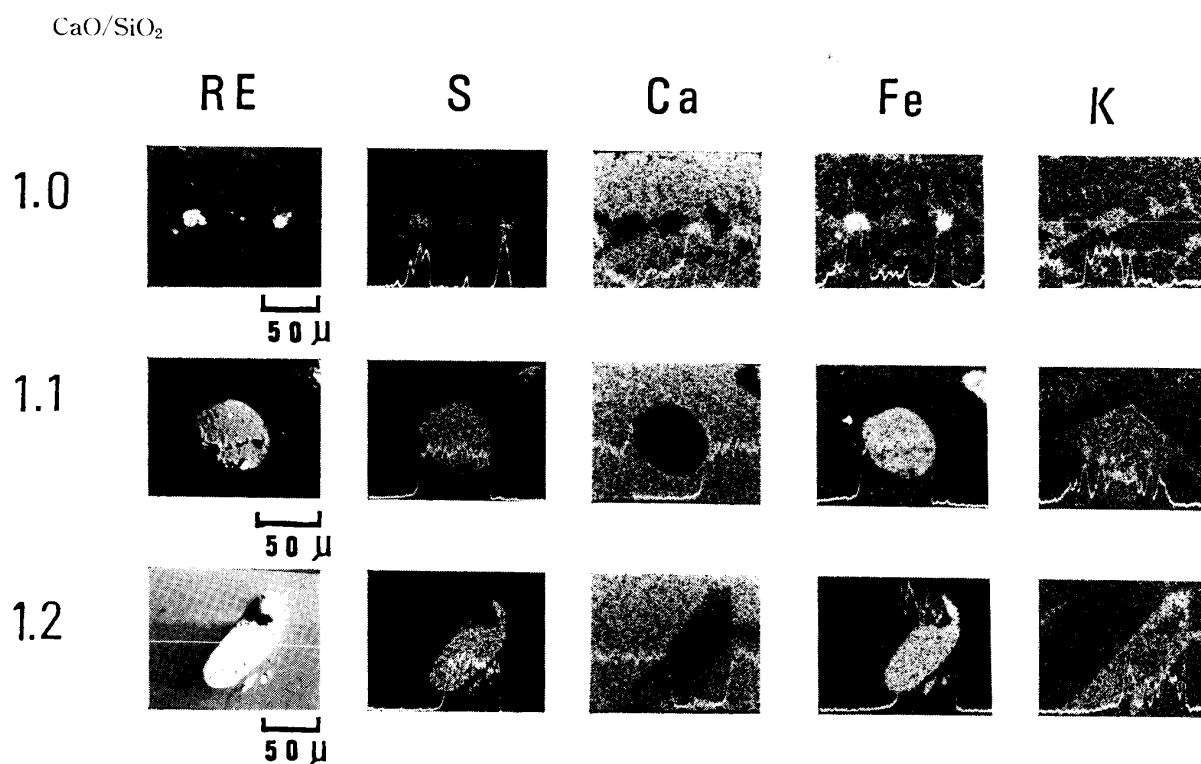


Photo.3 Characteristic X-ray images of synthetic slags at 1.0 of  $\text{Fe/S}$  molar ratio.

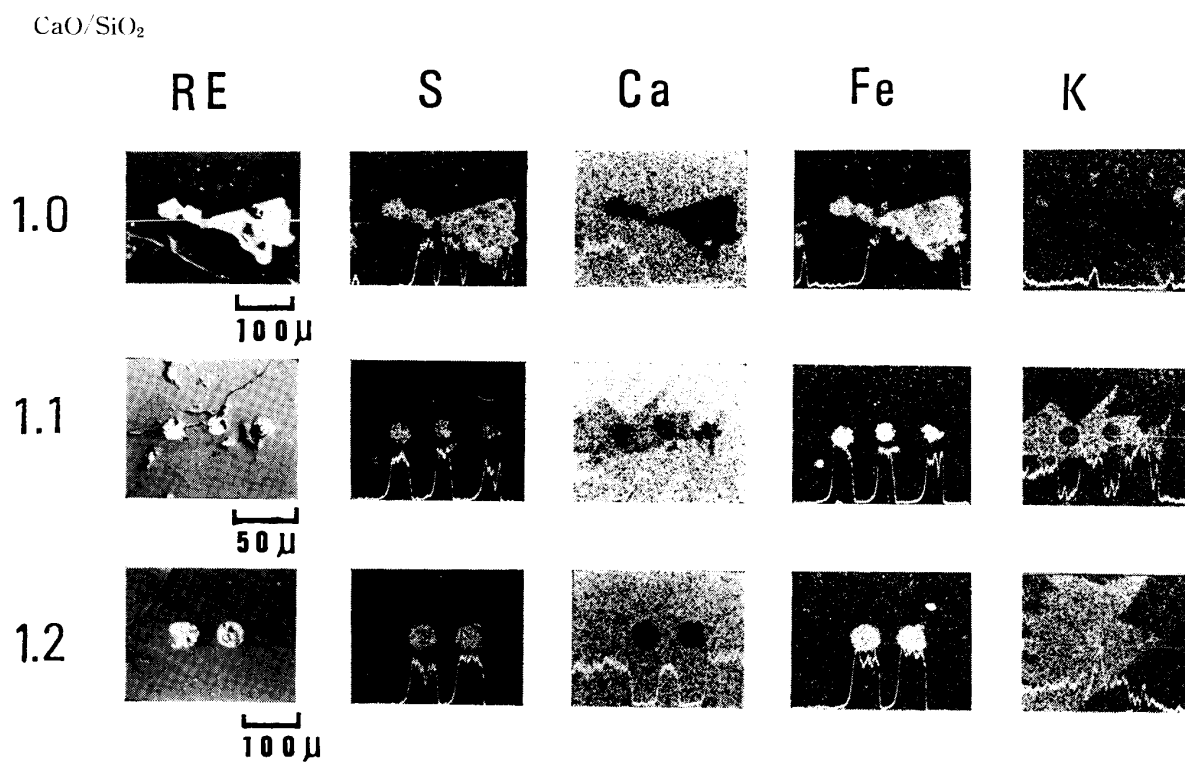


Photo.4 Characteristic X-ray images of synthetic slags at 1.2 of  $\text{Fe/S}$  molar ratio.

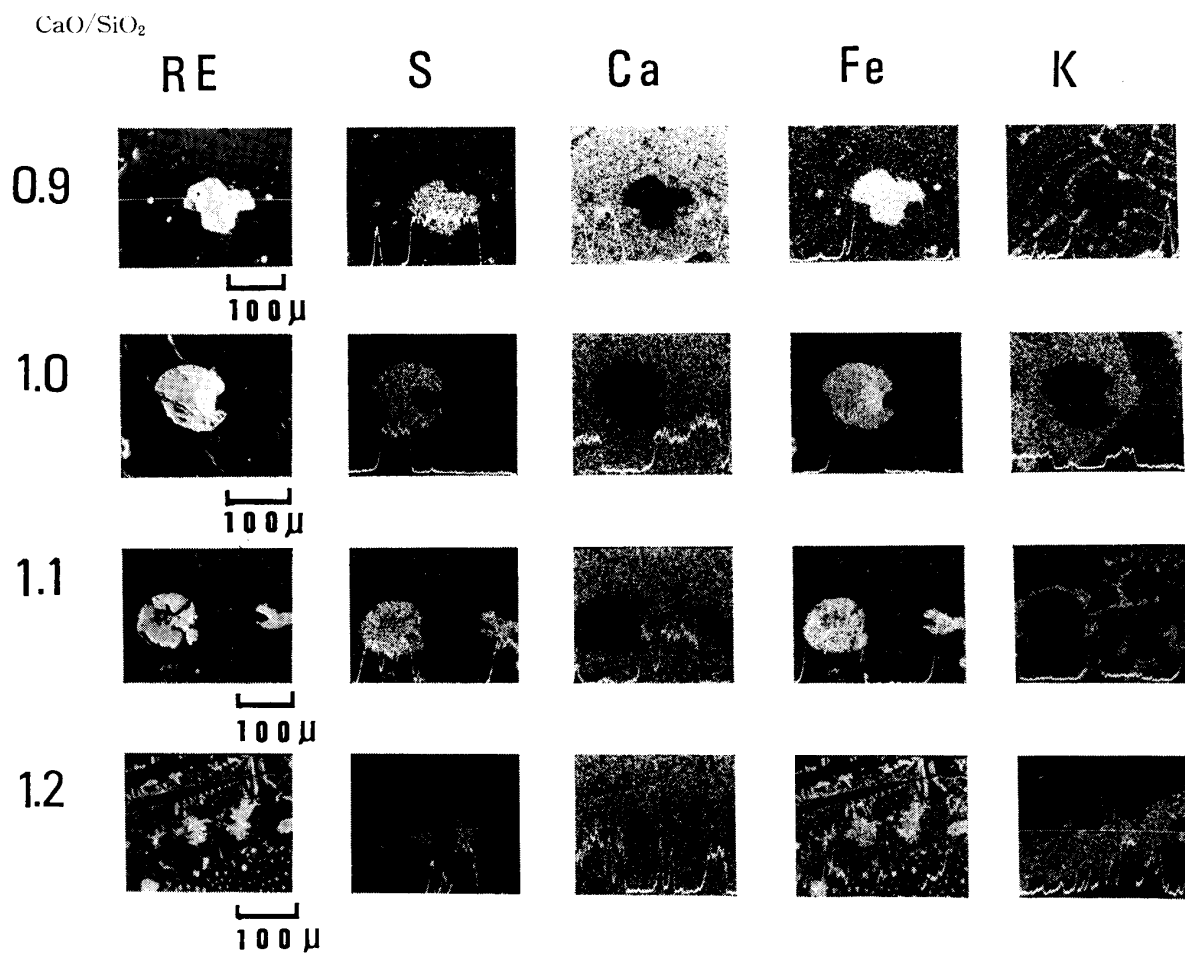


Photo.5 Characteristic X-ray images of synthetic slags at 1.5 of Fe/S molar ratio.

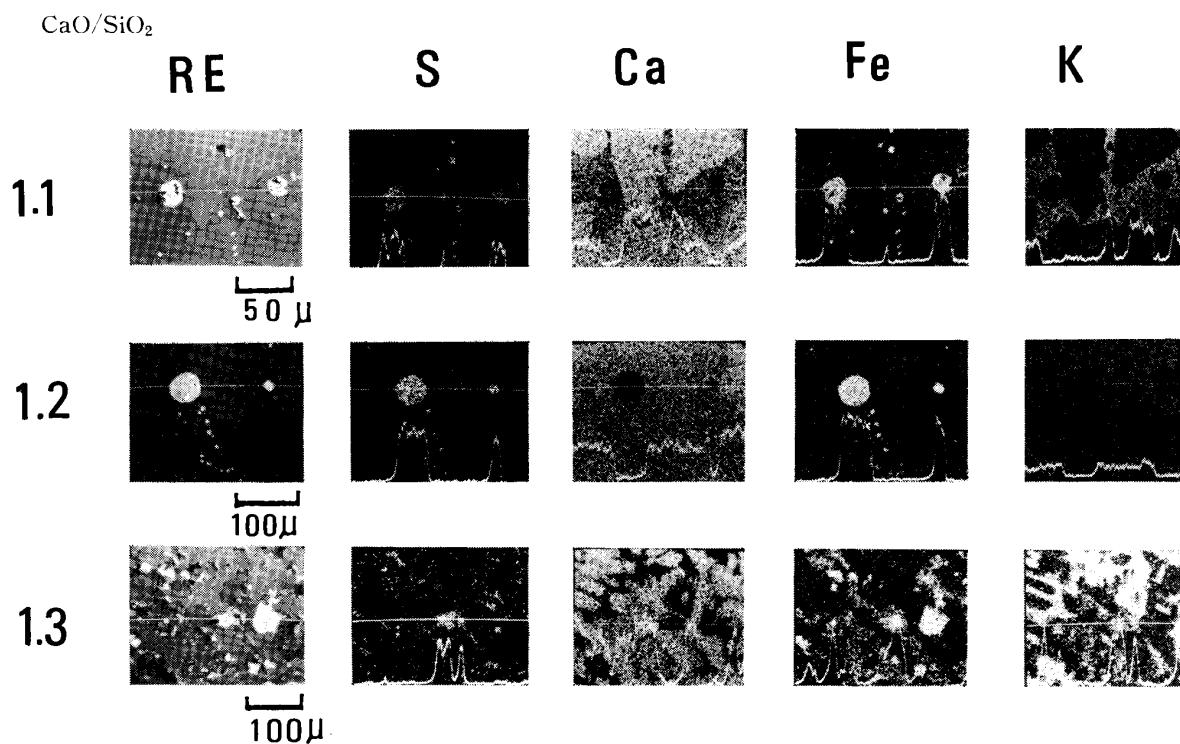


Photo.6 Characteristic X-ray images of synthetic slags at 1.8 of Fe/S molar ratio.

は FeS となり, FeS-K<sub>2</sub>S 混在相はあらわれない (Photo. 7).

以上の結果から, FeS-K<sub>2</sub>S 混在相が存在する領域と消滅する領域とを Fe/S モル比と塩基度 CaO/SiO<sub>2</sub> を両軸とする図の上に示すと, Fig. 5 が得られる. これより Fe/S モル比が 1.0 以上で, CaO/SiO<sub>2</sub> が 1.15 以下であれば, FeS-K<sub>2</sub>S 混在相はあらわれず, Fe 添加によって徐冷高炉スラグ中の S を完全に FeS として固定することが可能であることがわかる. したがって高炉スラグの改質に当っては Fe 源と同時に, SiO<sub>2</sub> 分も添加することが必要である.

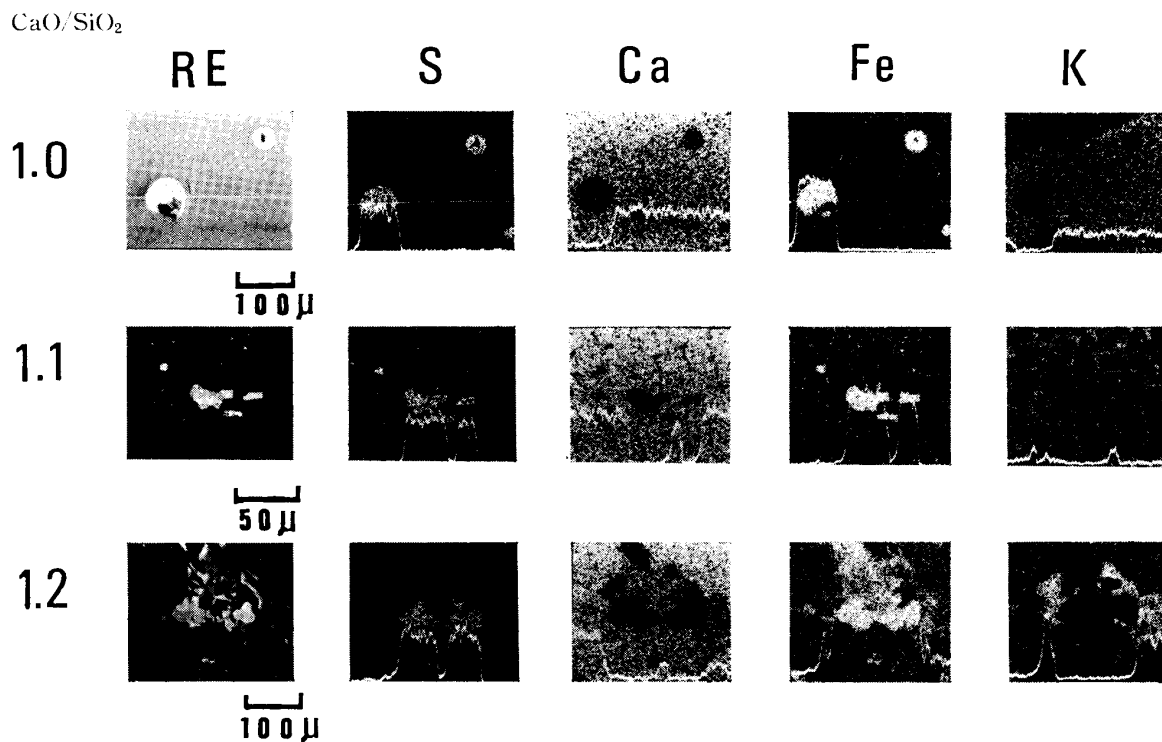


Photo. 7 Characteristic X-ray images of synthetic slags at 2.6 of Fe/S molar ratio.

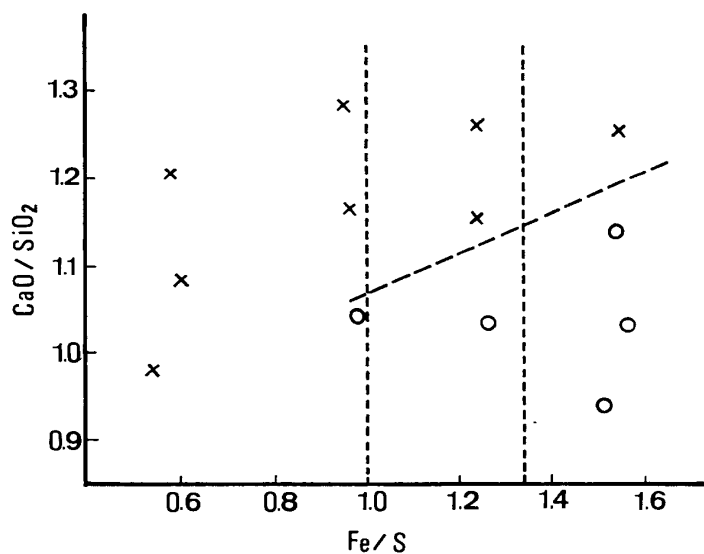


Fig. 5 Relationship among stable region of FeS-K<sub>2</sub>S mixture, basicity and Fe/S molar ratio in synthetic slags

## 6. 結 言

徐冷高炉スラグ中の硫化物は  $\text{CaS}$ ,  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{S}^0$  であるが,  $\text{CaO}$  含有量の高い高炉スラグが水に浸漬すると, pH 10 以上となり,  $\text{CaS}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  が溶出し,  $\text{HS}^-$  イオンを生成する. 高炉スラグ中の  $\text{S}^0$  あるいは  $\text{HS}^-$  イオンの一部が酸化して生じた  $\text{S}^0$  が  $\text{HS}^-$  イオンと反応し, 多硫化イオン  $\text{S}_x^{2-}$  となり黄色水を発生する. このことから  $\text{HS}^-$  イオンまたは単体硫黄  $\text{S}^0$  の生成を防ぐことによって黄色水の発生を防ぐことができる. この観点から徐冷高炉スラグからの黄色水発生防止について二, 三の実験を行い, 次のような結果を得た.

(i) エージングの役割は  $\text{CaS}$  を酸化して安定化することにあるが, 徐冷の過程で水分が存在すると, 硫化物の一部が溶出し, ついで酸化されて単体硫黄が生成する. エージング処理の間に, この単体硫黄は  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{CaS}$  の溶出により生じた  $\text{HS}^-$  イオンと反応し, 多硫化イオンとなり溶出除去される. したがってエージングは  $\text{CaS}$  の酸化による安定化の他に, 単体硫黄の除去も黄色水発生防止のために役立っている.

(ii) 硫化物の溶出を抑えるために, 含 Fe 添加物を加えて難溶性硫化物  $\text{FeS}$  に変えることは可能であり, 易溶性硫化物である  $\text{K}_2\text{S}$  は含 Fe 添加物をわずかに過剰加え, それと同時に珪酸分を加えて塩基度を 1.1 以下に下げることによって  $\text{FeS}$  となる.

謝辞: 本研究の一部は日本鉄鋼協会「スラグの有効利用に関する基礎研究部会」からの援助を受けて行った. また本研究を行うに当り本所前教授高橋愛和先生から終始暖かい励ましを頂いた. また合成スラグの溶解実験に当り本所助教授水渡英昭, 東北大学工学部金属工学科助教授 井口泰孝 の両氏より有益な御教示を頂いた. またX線マイクロアナライザーによる観察は本所技官佐藤雄孝氏の特別の協力の下に行うことができた. ここに記してこれらの諸氏に深甚の謝意を表する. また鉄ルツボを作るために純鉄棒を手配して頂いた東北金属㈱高橋巳代治氏に厚く御礼申しあげる.